# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-239810 (43)Date of publication of application : 30.08.1994

(51)Int.Cl. C07C211/52

C07C209/58 C07C233/07 C07C253/30 C07C255/50

(21)Application number : 05-051581 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing: 17.02.1993 (72)Inventor: KUMAI SEISAKU SEKI TAKASHI

SUGIMOTO KOJI

# (54) PRODUCTION OF 3,5-DIFLUOROANILINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce 3,5-difluoroaniline from an easily available raw material in reduced processes.

CONSTITUTION: This method for producing 3,5-difluoroaniline comprises reacting pentafluorobenzonitrile with a metal halide complex.

volval in the interval of producing 3,5-diffuorobenzonitrile and subsequently subjecting the produced 3,5-diffuorobenzonitrile and subsequently subjecting the produced 3,5-diffuorobenzonitrile and subsequently subjecting the produced 3,5-diffuorobenzamide to a Hofmann reaction.

# (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公 開 特 許 公 報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平6-239810

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl.* C 0 7 C 211/52 209/58	識別記号	庁内整理番号 9280-4H	FΙ	技術表示簡析
233/07		7106-4H		
253/30 255/50		9357-4H		
			審査請求	未請求 請求項の数1 FD (全 3 頁)
[21]出願番号	特顯平5-51581		(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社
(22)出願日	平成5年(1993)2月17日			東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
			(72)発明者	熊井 清作
				神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
			(72)発明者	関 隆司
				神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
				旭硝子株式会社中央研究所内
			(72)発明者	杉本 耕治
				神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
				旭硝子株式会社中央研究所内
			(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

# (54)【発明の名称】 3,5-ジフルオロアニリンの製造方法

# (57)【要約】

【目的】入手容易な原料を用い、少ない工程で3,5-ジフルオロアニリンを製造する。

【構成】ベンタフルオロベンゾニトリルを水素化金属錯体と反応せしめて3、5 - ジフルオロベンゾニトリルとし、つぎに加水分解反応により3、5 - ジフルロベンズアミドとし、つぎにホフマン反応せしめることによる3、5 - ジフルオロアニリンの製造方法。

【請求項1】ペンタフルオロベンゾニトリルを水素化金 周額体と反応せしめて3、5ージフルオロベンゾニトリ ルとし、つぎに該3、5ージフルオロベンゾニトリル 加水分解反応せしめて3、5ージフルオロベンズアミド とし、さらに該3、5ージフルオロベンズアミドをホフ マン反応せしめることを特徴とする3、5ージフルオロ アニリンの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は医薬、農薬及び染料の中間体として重要な3,5ージフルオロアニリンの新規な製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】 3、5 ージフルオロアニリンの製造方法 の公知例としては、2、4 ージフルオロアニリンのアセチル化、こトロ化、加水分解、ジアゾ分解、週元の5 エ程を経て製造する方法(J. Am. Chem. Soc., 73、153、1951)、1、3、5ートリクロー2、4、6ートリフルオロペンゼンをデミノ化し 20 た後、ヨウ化水素酸/赤リン系の試薬で脱塩素化して製造する方法(日本化学健注87、1089、1966、特公昭42−13094号)、1、3 ージフルオロベンゼンを出発原料として、ハロゲン化、ニトロ化、週元および側ハロゲン化工程を経て製造する方法(特間平4−178355号)を挙げることができる。

(登明が解決しようとする課題) 2、4 ージフルオロアニリンを出発物質として用いる方法は、工程が長く複雑であり、かつ、原料が高価であるため工業的に有利な方 20 法とはいい難い。1、3、5ートリクロロー2、4、6ートリフルオロペンゼンと担発物質とする方法は、原料の1、3、5ートリクロロー2、4、6ートリフルオロペンゼンが、安全性に問題のあるヘキサクロロペンゼンより合成されることや、原料合成時のフッ素化の選択率が低いこと、さらに脱塩素任反応の膝に高値を1ウ化水素酸や、取扱い上、廃液処理上に問題のある赤リンを使用するなどの問題がある。1、3ージフルオロペンゼンを出発物質とする方法は、原料の入手が困難であるといも間差を持ちる。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の従来の 技術が育する欠点を解消し、入手容易な原料を用い、工 葉的に有利な方法で3.5-プリルオロアニリンを製造 する方法を提供するものである。すなわち、ベンタフル オロベンゾニトリルを水素化金属錯体と反応せしめて 3.5-ジフルオロベンゾニトリルと加水分解反応せしめて 3.5-ジフルオロベンブニトリルと加水分解反応せしめて 3.5-ジフルオロベンブニトリルと加水分解反応せしめて 3.5-ジフルオロベンブニトリルを加水分解反応せしめて 2 を特徴とする3.5-ジフルオロアニリンの製造方法である。

【0005】本発明の出発物質であるペンタフルオロベンゾニトリルは市販されており、容易に入手できる化合物である。

【0006】本発明の第一工程の反応で使用する水素化 金属錯体としては、特に限定されることなく公知ないし は周知のものなどが例示され得る。例えばNaBHは、 NaBH (OCH:)3、NaBH3 CN、LiBH

(C: Hs) 3、LiBH3 CN、KBH [OCH (C Hs) 2] 3、Zn (BH4) 2 物が挙げられ、特にN aBH4 が好ましい。水素化金配器体の使用量はベンタ フルオロベンゾニトリル1モルに対して約0.5~15 モル、好ましくは1.5~4モルがよい。

【0007】上記率一工程の反応は通常溶媒中で行なわれることが望ましい。この場合の溶媒としては特に限定されるものではないが、原料を溶解するものが望ましい。 例えばメタノール、エタノール、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、N、N・ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられ、特にN、N・ジメチルホルムアミドが好ましい。溶媒の使用能はベンタフルオロベンゾニトリル1重量部に対して約2~30重量部が好ましい。

【0008】水素化金属鉛体との反応温度は-40~50℃、反応時間は2~12時間の適田で実施できる。
【0009】第二工程の加水分解反応は通常酸を用いて行なわれることが望ましい。酸の例としては、塩酸、酸などの鉱酸や、ボリンン酸、ギ酸、T1C1、BF」等のルイス酸を挙げることができるが、好ましい例としては、硫酸を挙げることができるが、好ましい例としては、硫酸を挙げることができるが、好ましい場合に硫酸の濃度は特に限定されるものではないが、96%以上の濃硫酸を用いることが好ましい。加水分解反応は通常室温~150℃の範囲で実施できる。反応時間は通常の、5~10時間の範囲が好ましい。

ン反応の操作。条件等で実施できる。例えば次距壁素酸 アルカリあるいは次亜臭素酸アルカリ等に作用させるこ とにより実施できる。具体例としては、3、5 - ジフル オロベンズアミドを次亜塩素酸アルカリまたは次亜臭素 酸アルカリの水溶液中に導入し、6 0 ~ 9 口で配別の 温度に加値することにより行われる。反応溶破としてメ タノール、エタノール等のアルコールを用いてもよい。 以下、本発明の実施例について、さらに、具体的に説明 する。

【0010】第三工程のホフマン反応は、通常のホフマ

# [0011]

### 【実施例】

[例1] 3,5ージフルオロベンゾニトリルの製造 撹拌器、還流冷却器、温度計および滴下ロートをつけた

ドの20mlを仕込み、滴下ロートを用いてペンタフル オロベンゾニトリル10g (0.052mol) のN, N-ジメチルホルムアミド (20ml) 溶液を-10℃ でゆっくりと滴下した。その後、室温で5時間撹拌し た。反応溶液を塩化メチレンで抽出し、水洗後、溶媒を 減圧下で留去した。残液を減圧下に蒸留することによ り、3,5-ジフルオロベンゾニトリル3.0g(収率 42%)を得た。

【0012】 [例2] 3,5-ジフルオロベンゾニトリ ルの製造

**撹拌器、巡流冷却器、温度計および滴下ロートをつけた** 100mlの4つ口フラスコに、NaBH3 CNの1 0. 1g(0. 16mol) およびN, Nージメチルホ ルムアミドの20mlを仕込み、滴下ロートを用いてペ ンタフルオロベンゾニトリル10g (0.052mo 1) のN, N-ジメチルホルムアミド (20m1) 溶液 を0℃でゆっくりと滴下した。その後、室温で4時間撹 拌した。反応溶液を塩化メチレンで抽出し、水洗後、溶 媒を減圧下で留去した。残液を減圧下に蒸留することに 率34%)を得た。

【0013】 [例3] 3, 5-ジフルオロベンズアミド の判消

撹拌器、還流冷却器、温度計および滴下ロートをつけた 100mlの4つ口フラスコに、例1または例2で得ら れる3, 5-ジフルオロベンゾニトリルの20g(0. 144mol)と96%議硫酸(90ml)の溶液を調 製した。この溶液を110~120℃に保ち、4時間撹 拌した。冷却後、反応溶液を氷水に注ぎ、酢酸エチルで 抽出した。有機層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾 燥後、減圧下で酢酸エチルを留去することにより、3, 5-ジフルオロベンズアミド17.2g(収率76%) を得た。

【0014】 [例4] 3, 5-ジフルオロアニリンの製 浩

撹拌器、還流冷却器、温度計および滴下ロートをつけた 10 100mlの4つ口フラスコに、水酸化ナトリウム9. 6g(0.24mol) および水50mlを入れ、水酸 化ナトリウムが溶けた後、寒剤浴で充分冷やした。つぎ に、この水溶液を激しく撹拌しながら、臭素3.96m 1 (0.077mol) をゆっくり加えた。つぎに例3 で得られる3, 5-ジフルオロベンズアミド10g (0.063mol)を加え、この混合物を0℃で30 分間激しく撹拌した。さらに、70~75℃に保ち、2 時間撹拌した。反応溶液を冷却した後、塩化メチレンで 抽出した。塩化メチレン層を水洗し、無水硫酸マグネシ より、3, 5-ジフルオロベンゾニトリル2. 5g(収 20 ウムで乾燥後、減圧下に塩化メチレンを留去した。残液 を減圧下で蒸留することにより、3,5-ジフルオロア ニリン6.8g(収率84%)を得た。

[0015]

【発明の効果】本発明方法は従来法に比べ、入手容易な 原料から、安全かつ少ない工程で効率的に3,5-ジフ ルオロアニリンを得ることができる。

40